

Free-radical (co)polymerisation of vinyl trifluoroacetate monomer - by activating mixt. of vinyl trifluoroacetate monomer, opt. vinyl ester monomer(s), supercritical fluid carbon dioxide solvent, and peroxydicarbonate polymerisation initiator

Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG CO

Inventors: EIAN G L; ELSBERND C L S; EISBERND C L S; ELSBERND C L

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
WO 9601857	A1	19960125	WO 95US8496	A	19950706	199610	B
AU 9529635	A	19960209	AU 9529635	A	19950706	199619	
US 5559198	A	19960924	US 94273421	A	19940708	199644	
EP 770099	A1	19970502	EP 95925535	A	19950706	199722	
			WO 95US8496	A	19950706		
AU 686839	B	19980212	AU 9529635	A	19950706	199814	
JP 10502689	W	19980310	WO 95US8496	A	19950706	199820	
			JP 96504387	A	19950706		
MX 9700172	A1	19970401	MX 97172	A	19970107	199821	
KR 97704802	A	19970906	WO 95US8496	A	19950706	199839	
			KR 97700027	A	19970106		
EP 770099	B1	19991117	EP 95925535	A	19950706	199953	
			WO 95US8496	A	19950706		
DE 69513401	E	19991223	DE 613401	A	19950706	200006	
			EP 95925535	A	19950706		
			WO 95US8496	A	19950706		
CN 1152320	A	19970618	CN 95193993	A	19950706	200132	

Priority Applications (Number Kind Date): US 94273421 A (19940708)

Cited Patents: WO 9320116

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
WO 9601857	A1	E	19	C08F-018/20	
Designated States (National): AU CA CN JP KR MX					
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE					

AU 9529635	A			C08F-018/20	Based on patent WO 9601857
US 5559198	A		9	C08F-002/00	
EP 770099	A1	E		C08F-018/20	Based on patent WO 9601857
Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI					
AU 686839	B			C08F-018/20	Previous Publ. patent AU 9529635
					Based on patent WO 9601857
JP 10502689	W		18	C08F-018/08	Based on patent WO 9601857
MX 9700172	A1			C08F-018/20	
KR 97704802	A			C08F-018/20	Based on patent WO 9601857
EP 770099	B1	E		C08F-018/20	Based on patent WO 9601857
Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI					
DE 69513401	E			C08F-018/20	Based on patent EP 770099
					Based on patent WO 9601857
CN 1152320	A			C08F-018/20	

Abstract:

WO 9601857 A

A method for the free-radical (co)polymerisation of vinyl trifluoroacetate monomer comprises: (a) preparing a mixt. of vinyl trifluoroacetate monomer, opt., vinyl ester monomer(s), supercritical fluid CO₂ solvent, and a peroxydicarbonate polymerisation initiator; and (b) activating the mixt.. Also claimed are the following: (1) the hydrolysed (co)polymer in which the (co)polymer is selected from poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl alcohol)-poly(vinyl ester) copolymer; and (2) the (co)polymer.

USE - Synthesis of the syndiotactic poly(vinyl trifluoroacetate) provides a convenient route to highly syndiotactic poly(vinyl alcohol) hydrogels, which themselves are commercially important as materials for, e.g., contact lenses, membranes, and as coatings for (non)polymeric substrates such as membranes.

ADVANTAGE - Yields are greater than 45% and the poly(vinyl trifluoroacetate) has high to medium molecular wt. as represented by an inherent viscosity of greater than 0.30 dl/g.

Dwg.0/0

US 5559198 A

A method for the free-radical (co)polymerisation of vinyl trifluoroacetate monomer comprising the steps of:

(a) preparing a homogeneous mixt. comprising:

- (i) vinyl trifluoroacetate monomer;
 - (ii) opt., vinyl ester monomer(s);
 - (iii) supercritical fluid CO₂ solvent;
 - (iv) a peroxydicarbonate free-radical polymerisation initiator; and
- (b) activating the mixt. to effect precipitation (co)polymerization of the monomers and form a (co)polymer, while maintaining supercritical fluid CO₂ conditions.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 10600645

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-502689

(43) 公表日 平成10年(1998) 3月10日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	FI
C 0 8 F 18/08		9082-4J	C 0 8 F 18/08
8/12		7107-4J	8/12
16/06		9082-4J	16/06

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平8-504387
 (86) (22) 出願日 平成7年(1995) 7月6日
 (85) 翻訳文提出日 平成9年(1997) 1月7日
 (86) 国際出願番号 PCT/US 95/08496
 (87) 国際公開番号 WO 96/01857
 (87) 国際公開日 平成8年(1996) 1月25日
 (31) 優先権主張番号 08/273, 421
 (32) 優先日 1994年7月8日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, CA, CN, JP, K R, MX

(71) 出願人 ミネソタ マイニング アンド マニュフ
 アクチャリング カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
 セント ポール, ポスト オフィス ボッ
 クス 33427, スリーエム センター (番
 地なし)
 (72) 発明者 エイアン, ギルバート エル,
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
 セント ポール, ポスト オフィス ボッ
 クス 33427 (番地なし)
 (74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超臨界CO₂下でのポリ(ビニルトリフルオロアセテート)及びポリ(ビニルトリフルオ
 ロアセテート/ビニルエステル)コポリマーの製造方法

(57) 【要約】

ポリ(ビニルトリフルオロアセテート)及びそのビニル
 エステルとのコポリマーの製造方法が記載される。ポリ
 (ビニルトリフルオロアセテート) (PVTF) は、溶媒
 として超臨界条件の二酸化炭素を用いることにより、温
 和な条件で比較的高い収率で得られる。本発明により、
 環境上有害な溶媒を用いることなく、工業スケールにお
 けるシンジオタクチックPVTFの合成が可能となり、シ
 ンジオタクチックポリビニルアルコールへの好ましいル
 ートが提供される。

【特許請求の範囲】

1. ビニルトリフルオロアセテートモノマーの遊離基（共）重合方法であって、以下の工程

(a)(i) ビニルトリフルオロアセテートモノマー、

(ii) 所望によりビニルエステルモノマー、

(iii) 超臨界液体CO₂溶媒、

(iv) ペルオキシジカーボネート遊離基重合開始剤

を含む反応混合物を製造すること、及び

(b) 超臨界液体CO₂条件を維持しながらこの混合物を活性化させてモノマーの（共）重合を行い、そして（コ）ポリマーを形成することを含む方法。

2. 前記（コ）ポリマーを集める工程をさらに含む、請求項1記載の方法。

3. 前記（コ）ポリマーを加水分解する工程をさらに含む、請求項1記載の方法。

4. 前記（コ）ポリマーがポリ（ビニルアルコール）及びポリ（ビニルアルコール）-ポリ（ビニルエステル）コポリマーからなる群より選ばれる、請求項3記載の方法により製造された加水分解された（コ）ポリマー。

5. 遊離基重合開始剤がジ（4-tertブチルシクロヘキシル）ペルオキシジカーボネートである、請求項1記載の方法。

6. 請求項1記載の方法により製造された（コ）ポリマー。

7. 前記混合物が

(i) 成分(i)と(ii)の総重量を基準として、約1～約100重量パーセントのビニルトリフルオロアセテート、

(ii) 成分(i)と(ii)の総重量を基準として、約0～約99重量パーセントのビニルエステル、

(iii) 混合物の総体積を基準として、約40～約95体積パーセントの溶媒、及び

(iv) モノマーの総重量を基準として、約0.1～約5重量パーセントの重合開始剤

(3)

特表平10-502689

を含み、混合物の総体積を基準として、全モノマーを約5～約60体積パーセント含む、請求項1記載の方法。

8. モノマーの総重量を基準として、約80～約99.9重量パーセントのビニルトリフルオロアセテートモノマー及び約0.1～約20重量パーセントのビニルエステルモノマーが存在する、請求項1記載の方法。

9. (共) 重合が約3000～約8000psiの圧力及び約35～約60℃の温度において行われる、請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

超臨界CO₂中でのポリ（ビニルトリフルオロアセテート）及びポリ（ビニルトリフルオロアセテート／ビニルエステル）コポリマーの製造方法

発明の分野

本発明は、超臨界二酸化炭素の存在下においてビニルトリフルオロアセテート（CF₃COOCH=CH₂）及び所望のビニルエステルモノマーを重合し、約0.30dl/gより高い対数粘度数で表される高～中程度の分子量を有しかつ約45%より高い収率でシンジオタクチック性の高いポリ（ビニルトリフルオロアセテート）を製造する方法に関する。

発明の背景

ポリ（ビニルトリフルオロアセテート）は、それ自身、例えばコンタクトレンズ用の材料として重要なシンジオタクチック性の高いポリ（ビニルアルコール）ヒドロゲルの前駆体として、並びにポリマー及び非ポリマー基材、例えば膜用のコーティングとして工業上重要である。従来、ビニルトリフルオロアセテートの重合には多くの重大な問題があった。

分子量の高いポリ（ビニルトリフルオロアセテート）は遊離基塊重合により製造されていた（米国特許第 2,436,144号）が、この方法は反応の発熱性のため大スケールでは実施できなかった。この反応混合物は、ポリマーがモノマーに不溶性であり、このモノマーにより膨潤するため低い転化率でゲルになる。

通常の有機溶媒中でのビニルトリフルオロアセテートの重合が示

されてきた。HaasらはJournal of Polymer Science, Vol.22, p.291(1956)において、低分子量材料を与えるアセトン中での反応を記載している。Pritchardらは、Journal of Polymer Science, Part A-1, Vol.4, p.707 (1966)において、低転化率での80℃におけるヘプタン中の、及び低転化率での-50℃における四塩化炭素中での合成を記載している。Harrisらは、Journal of Polymer Science, Part A-1, Vol.4, p.665 (1966)において、高分子量ポリマーを与える-78℃でのn-ヘプタン中の反応を記載している。そのような低温反応条件は工業スケールで維持することは困難である。

商標FREON 113 として入手可能なもののような不活性クロロフルオロカーボン溶媒中でのビニルトリフルオロアセテートの重合は、Gagnonらにより、1991年11月8日出願の係属中の米国特許出願No.07/005,969号（これは1990年10月30日出願の米国特許出願07/605,754号、07/606,757号、07/605,828号、07/605,834号、07/605,921号、及び07/605,948号の一部継続である）に記載された。同様の合成は、Hammarらの米国特許第4,673,539号に記載されているが、但しHammarらは水スキヤベンジャーとして無水トリフルオロ酢酸を使用していない。そのようなクロロフルオロカーボン溶媒の工業上の使用は環境上の理由から厳しく制限されている。

シロキサン及び過フッ素化溶媒中のトリフルオロアセテートの重合は、Eianにより1993年11月12日出願の米国特許出願No.08/152,393号に記載されている。これらの溶媒の使用は工業上のスケールにおけるポリ（ビニルトリフルオロアセテート）の重合を可能にするが、この溶媒は高価である。また、シロキサンは引火性である。

ポリ（ビニルトリフルオロアセテート）用の出発モノマー（ビニルトリフルオロアセテート）は感湿性が高い。水性乳化法もしくは懸濁法によるビニルトリフルオロアセテートの重合は、モノマーの

加水分解がモノマーの重合と競争するため可能ではない。加水分解生成物として形成するアセトアルデヒドは連鎖重合反応の抑制剤として作用するため、水は少量でも避けるべきである。

超臨界液体は、圧力を変えることにより調節することができる密度、拡散性、粘度、凝集エネルギー密度、界面張力等のような特性のため、抽出及び化学反応媒体として用いられてきた(L.Boockら、CHEMTECH, Vol.22, p.719(1992))。通常、この超臨界液体は、有利には、ある種の材料を他の材料の存在下において選択的に溶解させ、溶解させることが困難な材料を溶解させ、かつ圧力が開放された際に溶解された材料を単離する簡易かつ有効な手段を提供するために用いられる。

Fukuri ら（米国特許第3,522,228号）は、二酸化炭素媒体の存在下においてビ

ニル化合物を重合する方法を記載している。この記載は、 CO_2 用の超臨界及び非超臨界反応条件を含んでいる。Fukuiらは液体二酸化炭素中での種々のビニル化合物の反応を記載しているが、超臨界もしくは非超臨界反応条件におけるビニルトリフルオロアセテートのような感水性モノマーの重合についてはまったく示唆しておらず、かつテトラフルオロエチレン（これは感水性モノマーではない）以外のフッ素化モノマーの重合についてもまったく示唆していない。適当な分子量のポリ（ビニルトリフルオロアセテート）を得ることが困難であることを知っているならば、当業者はFukuiらにより記載された方法がこのポリマーの製造に適していないと考えるであろう。

Desimoneら (Science, Vol.257, p.945(1992)及び国際公開No.W093/20116(14.10.93))は、超臨界二酸化炭素中での高フッ素化ビニルモノマーの均質有利基重合を記載している。Desimoneにより記載された重合は、反応混合物（すなわちモノマー、ポリマー及び開始

剤）が均質なままであるため進行する。Desimoneは、適当な分子量のポリマーを得るためにはこの反応混合物が重合の間均質性を維持していることが必要であることを教示している。

米国特許第 5,312,992号は、界面活性剤の存在下における CO_2 中での水不溶性モノマーの不均質乳化もしくは懸濁重合を開示している。この特許は、 CO_2 が連続相である不連続相中でのモノマーの重合を記載している。

発明の概要

従って、工業上かつ環境上許容される方法でビニルトリフルオロアセテートとビニルエステルモノマーを共重合し及びビニルトリフルオロアセテート (VTFA) を重合し、高収率で高い対数粘度数、すなわち高い分子量を示すポリマーを製造する方法が必要である。我々はそのような方法を発見した。

本発明は、ビニルトリフルオロアセテートモノマーを（共）重合する方法であって、以下の工程

(a)(i) ビニルトリフルオロアセテートモノマー

(ii) 所望により、ビニルエステルモノマー、

(iii) 超臨界液体CO₂溶媒、及び

(iv) ペルオキシジカーボネート遊離基重合開始剤

を含む混合物を製造すること、

(b) 超臨界液体CO₂条件を維持しながらこの混合物を活性化させてモノマーを重合させ、そして (c) ポリマーを形成すること、を含む方法に関する。

本発明の方法は、沈殿重合である。この重合混合物は当初は均質であるが、反応が進行するとポリマーが沈殿する。反応媒体として超臨界条件におけるCO₂を用いることにより温和な条件において

高収率でポリ(ビニルトリフルオロアセテート)(PVTrFA)が得られる。好ましくは、この反応混合物は、成分(i)、(iii)、及び(iv)から本質的になり、所望により成分(ii)を含む。最も好ましくは、この反応混合物は、成分(i)、(iii)、及び(iv)からなり、所望により成分(ii)を含む。本発明の方法により製造されたポリマーは通常約0.3dl/gより高い、さらに一般的には約0.5～約1dl/gの対数粘度数を示す。本発明により、環境上有害な溶媒を用いることなく工業スケールでシンジオタクチックPVTrFAの合成が可能となり、これはシンジオタクチックポリ(ビニルアルコール)の好ましい工業上のルートを提供する。成分(a)の混合物にビニルエステルモノマーを混入させることにより、本発明の方法によってビニルトリフルオロアセテートとビニルエステルモノマーの共重合が可能である。

この反応の種々の有効な濃度及びパラメーターを以下に詳細に説明する。

発明の詳細な説明

I. 溶媒

超臨界液体CO₂は多くの理由のため有利である。第一に、クロロフルオロカーボンとは異なり、大気中のオゾンに対して有害ではない。第二に、ビニルトリフルオロアセテート及びコモノマーの連鎖の進行を促進し、所望の分子量もしくは対数粘度数を達成するにとっても有効である。第三に、他の溶媒に伴う引火性の問題がない。第四に、環境中に有害に存続しない。

超臨界液体条件は当業者によく知られている。CO₂について、超臨界温度は31.3℃であり、超臨界圧力は72.9気圧(70.6kg/cm²)である。超臨界条件を維持す

るため、CO₂の臨界圧力及び臨界温度以上で操作しなければならない。

II. ビニトリフルオロアセテートモノマー

ビニトリフルオロアセテートモノマーは、米国特許第 2,436,144号に記載の方法の改良により得られる。赤色酸化水銀及び無水トリフルオロ酢酸の存在下においてトリフルオロ酢酸及びアセチレンを反応させ、その後所望のビニトリフルオロアセテートを未反応の出発材料から分離し、次いで蒸留する。ビニトリフルオロアセテートモノマーも市販入手可能である。

III. 所望のビニルエステルモノマー

本発明の方法により、ビニトリフルオロアセテートとビニルエステル（通常 C₁ ~ C₂₀ カルボン酸より形成される）のコポリマーも製造される。好ましいビニルエステルは、一般式 $R-COO-CH=CH_2$ （式中、R は約 1 ~ 20 個の炭素原子を含む直鎖、分枝鎖、もしくは環式炭化水素セグメントを表す）を有するものである。そのようなビニルエステルの例は、限定するものではないが、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルピバレート、ビニル2-エチルヘキサノエート、ビニルネオノネート、ビニルネオデカノエート、ビニルステアレート、及びこれらの混合物からなる群より選ばれるものを含む。

本発明の重合反応用の反応混合物（ビニトリフルオロアセテート、溶媒、開始剤、所望のビニルエステル及び他の所望の成分）中のモノマーのビニトリフルオロアセテートと所望のビニルエステル成分の濃度範囲は、反応混合物の総体積を基準として通常約 5 ~ 約 60 体積パーセントである。好ましいポリマーを得るために、反応混合物の総体積を基準として、好ましくは約 10 ~ 約 50 体積パーセント、最も好ましくは約 15 ~ 約 40 体積パーセントの総モノマー濃度が用いられる。濃度が低すぎると、得られるポリマーの分子量は低すぎることになる。濃度が高すぎると、適当な攪拌が不可能となる。

この反応混合物は、混合物の総体積を基準として通常約 40 ~ 約 95 体積パーセント、好ましくは約 50 ~ 約 90 体積パーセント、最も好ましくは約 60 ~ 約 85 体積パーセントの溶媒を含む。

本発明のポリマーは、モノマーの総重量を基準として約1～約100重量パーセントのビニルトリフルオロアセテートモノマー及び約0～約99重量パーセントのビニルエステルモノマーを含むモノマーより形成される。ビニルトリフルオロアセテートとビニルエステルのコポリマーは、モノマーの総重量を基準として、約0.1～約99重量パーセントのビニルエステルと約1～約99.9重量パーセントのビニルトリフルオロアセテートの相対濃度で製造される。通常、ビニルトリフルオロアセテート-ビニルエステルコポリマーは、コポリマーが形成されるモノマーの総重量を基準として、約0.1～約20重量パーセントのビニルエステルと約80～約99.9重量パーセントのビニルトリフルオロアセテート、好ましくは約0.2～約10重量パーセントのビニルエステルと約90～約99.8重量パーセントのビニルトリフルオロアセテート、最も好ましくは約0.25～約5重量パーセントのビニルエステルと約95～約99.75重量パーセントのビニルトリフルオロアセテートを含む。

ビニルトリフルオロアセテートと他のビニルエステルのコポリマーは多くの用途において有効である。少量のビニルアセテートを混入させることにより、コポリマーの物性、例えば水溶性及び水膨潤性が改良される。ビニルエステルをビニルトリフルオロアセテートと共重合することにより、トリフルオロアセテート部分の選択的加水分解が可能となり、ポリ（ビニルアルコール）-ポリ（ビニルエステル）コポリマーが得られる。

IV. 遊離基開始剤

本発明の方法にはベルオキシジカーボネート遊離基重合開始剤が

必要である。有効なベルオキシジカーボネート開始剤の例は、ジ（4-tert-ブチルシクロヘキシル）ベルオキシジカーボネート（AKZO Chemicalsより商標PERKADOX 16として入手可能である）である。他の有効なベルオキシジカーボネート開始剤の例は、限定するものではないが、ジセチルベルオキシジカーボネート、ジ（sec-ブチル）ベルオキシジカーボネート、ジ（2-エチルヘキシル）ベルオキシジカーボネート及びジメリスチルベルオキシジカーボネートからなる群より選ばれる。そのようなベルオキシジカーボネート開始剤は、良好な収率及び対数粘度数を有するポリマーを与える。

好ましくは、ジ(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネートが、その分解温度が低くかつ取扱いが容易であるために選ばれる。好ましくは、この開始剤は、有効な高い対数粘度数の(コ)ポリマーを得るために約40℃～約60℃の温度で分解する。用いられる開始剤の量は、用いられるビニルトリフルオロアセテートモノマー及び所望のビニルエステルモノマーの重量を基準として、通常約0.1～約5重量パーセント、好ましくは約0.2～約2重量パーセント、最も好ましくは約0.2～約1重量パーセントである。モノマーの量に対し最少量の開始剤を使用することにより、得られる(コ)ポリマーの分子量が望ましい高いものとなる。

我々は、他の遊離基開始剤(例えばアゾ開始剤)が本発明に用いた開始剤と同じに良好な収率及び高い対数粘度数を与えないことを見出した。

V. (共)重合法

本発明の(共)重合法は通常以下に示す通りである。モノマー及び開始剤の混合物を調製する。モノマー及び開始剤成分はどのような順序で反応容器に加えてもよい。通常、モノマー及び開始剤を入れておいた密閉反応容器にCO₂(液体)を入れる。温度及び圧力は

、両者が共にCO₂のそれぞれの臨界値を越え、そしてCO₂が超臨界液体形態となるように調節する。混合物を活性化して(共)重合を行う。これは通常、撹拌と共に熱を加えることにより行われる。(共)重合は通常、約35℃～約60℃及び約3000psi(211kg/cm²)～約8000psi(562kg/cm²)の圧力において(これらは選んだ成分及びその濃度によって異なる)約4～約24時間かかる。(共)重合は約50～100%の転化が起こるまで進行する。(コ)ポリマーは形成すると沈殿する。(コ)ポリマーは通常反応容器を排気し、固体(コ)ポリマーを物理的に取り出すことにより集められる。

試験方法

対数粘度数(IV)測定

ポリマー溶液の対数粘度数は、ポリマーの分子量の有効なめやすとして当該分野において知られており、ポリマー濃度に対する相対粘度の1/nの比として規定

されている ("Textbook of Polymer Science", 2 版、F.W.Billmeyer, Jr., Wiley (New York), 1971, p.84 を参照されたい)。対数粘度数は、27℃で0.2g/dl の濃度において Cannon-Fenske チューブ内でメチルエチルケトン溶媒を用いて測定され、単位 dl/g で記録された。。

実施例

以下の実施例は本発明をさらに説明するが、限定するものではない。部、パーセント、比等は特に示さない限り重量基準である。

ビニルトリフルオロアセテートモノマーの製造

以下のようにして、ビニルトリフルオロアセテートモノマーの2つの同じバッチを製造した。

912gのトリフルオロ酢酸と102gの赤色酸化水銀の混合物を30℃に

において30分間攪拌し、次いで46g の無水トリフルオロ酢酸で処理した。35℃～40℃の反応温度において攪拌しながら、上記混合物にアセチレンを、反応混合物から過剰のアセチレンが出ないように吹き込んだ。反応溶液が飽和したと観察されたならば、アセチレンの添加を止めた。反応容器の温度を50℃に高め、蒸留によりビニルトリフルオロアセテートを集めた。粗ビニルトリフルオロアセテートのガスクロマトグラフ分析により、約4.5 パーセントの無水トリフルオロ酢酸の存在が示され、9 gの水と共に攪拌することにより注意深く加水分解した。

2つの同じ粗反応生成物を合わせ、蒸留して、純度99.8%以上のビニルトリフルオロアセテートを合計1143g 得た。

実施例1 - ポリ (ビニルトリフルオロアセテート) の製造

磁気攪拌棒を含み、ボールバルブを備えた10mLの高圧目視セルに0.008g(0.02mmol)の固体開始剤、Perkadox(商標)16、ジ(4-5-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネートを加えた。次いでセル開口部をサファイアウィンドーでシールした。シリンジを用いて3 mL(25.7mmol)のビニルトリフルオロアセテートをセルの上部のボールバルブ上に加えた。セルを窒素で約10分間バージし、液体CO₂で約2560psig(180kg/cm²)まで満たし、次いでシールした。このセルを45℃に加熱し、セル内を超臨界CO₂条件にし、さらに液体CO₂を加えることにより圧力

を5100psig(358kg/cm²)まで高めた。透明な均質混合物を上記温度及び圧力条件において16時間反応させた。反応の間、白色の粉末状の生成物が形成した。16時間後、セルを室温まで冷却し、CO₂を注意深く排気した。粉末状の白色ポリマーをセルから取り出し、真空オーブン内で60℃において一定の重量になるまで乾燥した。収率は68%(2.7275g)であり、メチルエチルケトン中の対数粘度数(I V = 0.774)により特性決定した。

比較例2a及び実施例2b—種々の温度におけるPC(VTFA)の製造

種々の温度において製造されたポリ(ビニルトリフルオロアセテート)のI V及び転化率を比較するため、25℃(比較例2a、非超臨界条件)及び60℃(実施例2b、臨界条件)において反応を行うことを除き、実施例1の一般的方法を繰り返した。

比較例2a及び実施例2bにおいて、反応は、反応混合物の総体積を基準として30%のモノマー濃度、及びモノマーの重量を基準として0.22%の開始剤濃度で行った。これらの反応の結果を表1に示す。

実施例3—高い開始剤濃度によるPC(VTFA)の製造

多量の開始剤により製造されたポリ(ビニルトリフルオロアセテート)のI V及び転化率を比較するため、開始剤(Perkadox)の量を、モノマーの重量を基準として0.44%もしくは0.016gとすることを除き、実施例1の一般的方法を繰り返した。この反応の結果を表1に示す。

比較例4—AIBNによるPC(VTFA)の製造

異なる開始剤により製造されたポリ(ビニルトリフルオロアセテート)のI V及び転化率を比較するため、モノマーの重量を基準として0.30%もしくは0.0105gの2,2'-(アゾビス(2-メチルプロパンニトリル(AIBN)(DuPontより商標Vazo64として入手可能))を用いることを除き実施例1の一般的方法を繰り返した。この反応の結果を表1に示す。

実施例5—ビニルトリフルオロアセテート/ビニルエステルコポリマーの製造

ビニルトリフルオロアセテート及びビニルエステルモノマーの重合生成物を含むコポリマーを製造した。モノマーを0.36g(1.96mmol)のVinate Neo 9(Union

Carbide Corporation製の分枝鎖C₉カルボン酸のビニルエステル)と3.58g(25.6mmol)のビニルトリフル

オロアセテートの混合物とすることを除き、実施例1の一般的方法を繰り返した。得られた生成物は弾性な、白色のスポンジ状のポリマーであった。この反応の結果を表1に示す。

表 1

例	開始剤	%開始剤	温度(°C)	収率(%)	IV(dI/g)
1	Perkadox 16	0.22	45	68	0.774
比較2a	Perkadox 16	0.22	25	11	0.524
2b	Perkadox 16	0.22	60	64	0.392
3	Perkadox 16	0.44	45	77	0.485
比較4	AIBN	0.30	67	24	0.467
5	Perkadox 16	0.22	45	51	0.530

“コポリマー

ペルオキシジカーボネート開始剤を用いかつ超臨界条件を維持した例1、2b、3及び5は高い収率及び良好な対数粘度数を与えた。比較例2aはペルオキシジカーボネート開始剤を用いたが、超臨界条件は用いなかった。対数粘度数は良好であったが、収率はとても低かった(11%)。比較例4はペルオキシジカーボネートではなくアゾ開始剤を、超臨界条件において用いた。収率が低かった(24%)。従って、表1のデータは、良好な収率を得るためにはペルオキシジカーボネート開始剤を用いること及び超臨界条件を維持することが必要であることを示している。

本発明を特定の実施態様により説明したが、他の変形も可能であることが理解されるであろう。請求の範囲は均等物であると当業者に理解されるであろうこれらの変形も包含する。

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1996年6月12日

【補正内容】

請求の範囲（請求の範囲翻訳文第13頁第25行～第14頁14行

請求の範囲

5. 前記混合物が

(i)成分(i)と(ii)の総重量を基準として、約1～約100重量パーセントのビニルトリフルオロアセテート、

(ii)成分(i)と(ii)の総重量を基準として、約0～約99重量パーセントのビニルエステル、

(iii)混合物の総体積を基準として、約40～約95体積パーセントの溶媒、及び

(iv)モノマーの総重量を基準として、約0.1～約5重量パーセントの重合開始剤

を含み、混合物の総体積を基準として、全モノマーを約5～約60体積パーセント含む、請求項1記載の方法。

6. モノマーの総重量を基準として、約80～約99.9重量パーセントのビニルトリフルオロアセテートモノマー及び約0.1～約20重量パーセントのビニルエステルモノマーが存在する、請求項1記載の方法。

7. (共)重合が約3000～約8000psiの圧力及び約35～約60℃の温度において行われる、請求項1記載の方法。

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1996年8月28日

【補正内容】

請求の範囲（請求の範囲翻訳文第13頁第3行～第24行）

請求の範囲

1. ビニルトリフルオロアセテートモノマーの遊離基（共）重合方法であって、以下の工程

(a)(i)ビニルトリフルオロアセテートモノマー、

(ii) 所望によりビニルエステルモノマー、

(iii) 超臨界液体CO₂ 溶媒、

(iv) ペルオキシジカーボネート遊離基重合開始剤

を含む反応混合物を製造すること、及び

(b) 超臨界液体CO₂ 条件を維持しながらこの混合物を活性化させてモノマーの沈殿（共）重合を行い、そして（コ）ポリマーを形成することを含む方法。

2. 前記（コ）ポリマーを集める工程をさらに含む、請求項1記載の方法。

3. 前記（コ）ポリマーを加水分解する工程をさらに含む、請求項1記載の方法。

4. 遊離基重合開始剤がジ（4-tertブチルシクロヘキシル）ペルオキシジカーボネートである、請求項1記載の方法。

(15)

特表平 10-502689

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08F18/20		Inventor's Application No. PCT/US 95/08496
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with location, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, A, 93 20116 (UNIVERSITY OF NORTH CAROLINA AT CHAPEL HILL) 14 October 1993 cited in the application see page 7, line 30 - page 8, line 12; claims 1,13,21	1,2,5-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to substantiate the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention appears to correspond exactly or almost be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such combinations being obvious to a person skilled in the art "R" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 October 1995		Date of mailing of the international search report -7.11.95.
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5318 Paternoster NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 360-2040, Tx 31 651 opo nl Fax (+31-70) 360-3016		Authorized officer Cauwenberg, C

Form PCT/ISA/702 (second sheet) July 1992

(17)

特表平 10-502689

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 95/08496

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9320116	14-10-93	AU-B- 3776393	08-11-93
		EP-A- 0638095	15-02-95
		JP-T- 7505429	15-06-95

Form PCT/ISA/210 (Patent family members) (July 1992)

フロントページの続き

(72)発明者 エルスバード、シェリル リー センジ
ヤー
アメリカ合衆国、ミネソタ 55133-3427、
セント ポール、ポスト オフィス ボッ
クス 33427 (番地なし)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.